

(19)

Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 901 986 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
17.03.1999 Patentblatt 1999/11

(51) Int. Cl.⁶: C01B 33/193, C08K 3/36

(21) Anmeldenummer: 98116279.5

(22) Anmeldetag: 28.08.1998

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: 15.09.1997 DE 19740440

(71) Anmelder:
Degussa Aktiengesellschaft
60311 Frankfurt (DE)

(72) Erfinder:
• Uhrlandt, Stefan, Dr.
51143 Köln (DE)
• Siray, Mustafa, Dr.
53127 Bonn (DE)
• Blume, Anke, Dr.
50374 Erfstadt (DE)
• Freund, Burkhard, Dr.
50374 Erfstadt (DE)

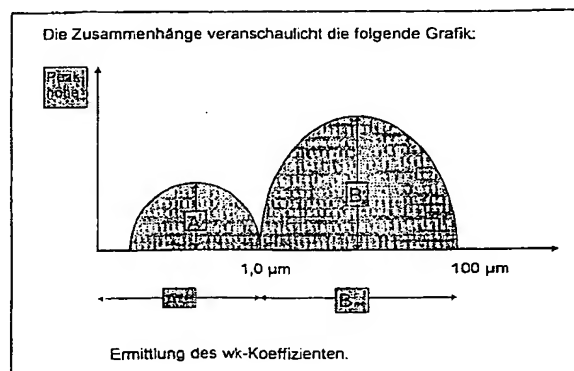
(54) Leicht dispergierbare Fällungskieselsäure

(57) Fällungskieselsäure gekennzeichnet durch folgende physikalisch-chemischen Parameter:

BET-Oberfläche	120 - 300 m ² /g
CTAB-Oberfläche	100 - 300 m ² /g
Verhältnis BET/CTAB	0,8 - 1,3
Searszahl (Verbrauch 0,1 n NaOH)	6 - 25 ml
DBP-Zahl	150 - 300 g/100 g
wk-Koeffizient	< 3,4
Partikelgröße der abgebauten Partikel	< 1,0 µm
Partikelgröße der nicht abbaubaren Partikel	1,0 - 100 µm

Sie wird hergestellt, indem man Alkalisilikat (vorzugsweise Natronwasserglas) mit Mineralsäuren (vorzugsweise Schwefelsäure) bei Temperaturen von 60 - 95°C bei einem pH-Wert von 7,0 - 11,0 unter kontinuierlichem Rühren umsetzt, die Umsetzung bis zu einer Feststoffkonzentration von 40 g - 110 g fortsetzt, der pH-Wert auf einen Wert zwischen 3 und 5 eingestellt, die Fällungskieselsäure abfiltriert, gewaschen und anschließend getrocknet gegebenenfalls vermahlen oder granuliert.

Sie wird als Füllstoff in vulkanisierbaren Mischungen zur Reifenherstellung eingesetzt.



Figur 6

Verh. $\frac{\text{Searszahl}}{\text{BET}} < 0,14$
bei allen Beispielen

EP 0 901 986 A1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft eine leicht dispergierbare Fällungskieselsäure, das Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung in Kautschukmischungen.

[0002] Fällungskieselsäuren in Kautschukmischungen einzuarbeiten ist bekannt (S. Wolff, Kautschuk und Gummi, 7 (1988) S. 674). Fällungskieselsäuren müssen für die Anwendung in Kautschukmischungen leicht dispergierbar sein. Eine schlechte Dispergierbarkeit ist häufig die Begründung dafür, daß Fällungskieselsäuren in Reifenmischungen, besonders bei hohen Füllgraden, nicht zum Einsatz kommen.

[0003] Aus dem Dokument EP-A 0 520 862 sind Fällungskieselsäuren, die als Füllstoff in Kautschukmischungen für Reifen eingesetzt werden, bekannt.

[0004] Aus dem Dokument EP-A 0 157 703 ist eine Fällungskieselsäure, die gemäß dem Dokument EP-A 0 501 227 hergestellt werden kann, bekannt.

[0005] Die bekannten Fällungskieselsäuren haben den Nachteil, daß sie eine schlechte Dispersion aufweisen.

[0006] In EP-A 0 647 591 und EP-A 0 157 703 wird eine Fällungskieselsäure, die gegenüber den oben genannten Fällungskieselsäuren eine verbesserte Dispersion aufweist, beschrieben. Durch gestiegene Anforderungen der Reifenindustrie ist auch die verbesserte Dispersion dieser Fällungskieselsäure für die Anwendung in Reifenmischungen nicht mehr ausreichend.

[0007] Es bestand somit die Aufgabe, eine Fällungskieselsäure, die in Kautschukmischungen deutlich besser dispergierbar ist, zu entwickeln.

[0008] Gegenstand der Erfindung ist eine Fällungskieselsäure, gekennzeichnet durch die folgenden physikalisch-chemischen Daten:

BET-Oberfläche	120 - 300 m ² /g
CTAB-Oberfläche	100 - 300 m ² /g
Verhältnis BET/CTAB	0,8 - 1,3
Searszahl (Verbrauch 0,1 n NaOH)	6 - 25 ml
DBP-Zahl	150 - 300 g/100 g
wk-Koeffizient	< 3,4
Partikelgröße der abgebauten Partikel	< 1,0 µm
Partikelgröße der nicht abbaubaren Partikel	1,0 - 100 µm

[0009] Die physikalisch-chemischen Daten werden mit folgenden Methoden bestimmt:

BET-Oberfläche	Areometer, Fa. Ströhlein, gemäß ISO 5794/Annex D
CTAB-Oberfläche	bei pH 9, gemäß Jay, Janzen und Kraus in „Rubber Chemistry and Technology“ 44 (1971) 1287
Searszahl	nach G.W. Sears, Analyt. Chemistry 12 (1956) 1982
DBP-Zahl	ASTM D 2414-88
wk-Koeffizient	Cilas-Granulometer 1064 L

[0010] Die erfindungsgemäße Fällungskieselsäure kann in einer besonders bevorzugten Ausführungsform die folgenden physikalisch-chemischen Daten aufweisen:

BET-Oberfläche	120 - 200 m ² /g
CTAB-Oberfläche	100 - 200 m ² /g
Verhältnis BET/CTAB	0,8 - 1,3
Searszahl (Verbrauch 0,1 n NaOH)	6 - 25 ml
DBP-Zahl	150 - 300 g/100 g
wk-Koeffizient	< 3,4
Partikelgröße der abgebauten Partikel	< 1,0 µm
Partikelgröße der nicht abbaubaren Partikel	1,0 - 30 µm

[0011] Die erfindungsgemäße Fällungskieselsäure weist eine Teilchengrößenverteilung, die nach der Einarbeitung in Kautschukmischungen eine sehr gute Dispersion gewährleistet, auf. Kennzeichnend für eine sehr gute Dispersion ist ein sehr kleiner wk-Koeffizient.

[0012] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung der Fällungskieselsäure mit den folgenden physikalisch-chemischen Parametern:

BET-Oberfläche	120 - 300 m ² /g
----------------	-----------------------------

CTAB-Oberfläche	100 - 300 m ² /g
Verhältnis BET/CTAB	0,8 - 1,3
Searszahl (Verbrauch 0,1 n NaOH)	6 - 25 ml
DBP-Zahl	150 - 300 g/100 g
5 wk-Koeffizient	< 3,4
Partikelgröße der abgebauten Partikel	< 1,0 µm
Partikelgröße der nicht abbaubaren Partikel	1,0 - 100 µm

welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man Alkalisilikat mit Mineralsäuren bei Temperaturen von 60 - 95°C bei einem pH-Wert von 7,0 - 11,0 unter kontinuierlichem Rühren umsetzt, die Umsetzung bis zu einer Feststoffkonzentration von 40 g/l - 110 g/l fortsetzt, der pH-Wert auf einen Wert zwischen 3 und 5 eingestellt, die Fällungskieselsäure abfiltriert, wäscht und anschließend trocknet gegebenenfalls vermahlt oder granuliert.

[0013] In einer Ausführungsform der Erfindung kann die Zugabe der Säure und des Wasserglases für 30 bis 90 Minuten unterbrochen und anschließend fortgesetzt werden.

[0014] In einer Ausführungsform der Erfindung kann die Feststoffkonzentration kleiner 80 g/l sein und/oder die Temperatur weniger als 80 °C betragen und/oder die Fällzeit weniger als 76 Minuten betragen und/oder die Fällung unterbrochen werden und/oder eine verdünnte beziehungsweise konzentrierte Mineralsäure eingesetzt werden.

[0015] In einer weiter bevorzugten Ausführungsform kann man handelsübliches Natronwasserglas (Modul 3,2 - 3,5) mit Schwefelsäure bei einem pH-Wert zwischen 7,5 und 10,5 umsetzen, wobei ein Teil des Natronwasserglases bereits zum Einstellen des pH-Wertes in die Vorlage gegeben wird. Die gleichzeitige Zugabe von Wasserglas und Schwefelsäure wird über einen Zeitraum bis 120 Minuten aufrechterhalten, wobei in einer besonders bevorzugten Form die Zugabe für 30 bis 90 Minuten unterbrochen werden kann. Anschließend kann auf pH 3 - 5 angesäuert, filtriert, gewaschen und getrocknet werden. Zur Erzielung einer besonders guten Dispergierbarkeit erfolgt die gleichzeitige Zugabe von Natronwasserglas und Schwefelsäure vorzugsweise zwischen 40 - 90 Minuten. Dabei kann die Oberfläche der Kieselsäure über die Fälldauer eingestellt werden. In einer besonders bevorzugten Form können die Fällungskieselsäuren einer Flash-Trocknung unterworfen werden, wobei die Fällungskieselsäure abfiltriert, gewaschen und redispersiert werden kann.

[0016] In einer Ausführungsform der Erfindung kann man für die Herstellung einer Fällungskieselsäure mit einer BET-Oberfläche von 120 bis 140 m²/g und einem WK-Koeffizienten von kleiner 3,4 die folgenden Bedingungen einhalten:

Feststoffkonzentration: 68 bis 85 g/l
Temperatur: 74 bis 82 °C
pH-Wert 8 bis 9, vorzugsweise 8,5

1. Zugabe von Wasserglas und Schwefelsäure während 15 bis 25 Minuten,

2. Unterbrechung der Zugabe von 30 bis 90 Minuten,

3. Zugabe von Wasserglas und Schwefelsäure während 50 bis 70 Minuten,

wobei die Gesamtfällzeit 130 bis 140 Minuten betragen kann.

[0017] In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung kann man für die Herstellung einer Fällungskieselsäure mit einer BET-Oberfläche von 140 bis 160 m²/g und einem WK-Koeffizienten kleiner 3,4 die folgenden Bedingungen einhalten:

Feststoffkonzentration: 40 bis 60 g/l
Temperatur: 88 bis 96 °C
pH-Wert: 7 bis 9, vorzugsweise 7,5 bis 8

Zugabe von Wasserglas und Schwefelsäure während 38 bis 50 Minuten.

[0018] In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung kann man für die Herstellung einer Fällungskieselsäure mit einer BET-Oberfläche von 160 bis 180 m²/g und einem WK-Koeffizienten kleiner 3,4 die folgenden Bedingungen einhalten:

Feststoffkonzentration: 68 bis 84 g/l
Temperatur: 59 bis 65 °C
pH-Wert: 8 bis 9, vorzugsweise 8,5

Zugabe von Wasserglas und Schwefelsäure während 150 bis 170 Minuten.

[0019] In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung kann man für die Herstellung einer Fällungskieselsäure mit einer BET-Oberfläche von 180 bis 200 m²/g und einem WK-Koeffizienten kleiner 3,4 die folgenden Bedingungen einhalten:

Feststoffkonzentration: 74 bis 94 g/l
Temperatur: 75 bis 83 °C
pH-Wert: 8 bis 10

Zugabe von Wasserglas und Schwefelsäure während 60 bis 70 Minuten.

[0020] In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung kann man für die Herstellung einer Fällungskieselsäure mit einer BET-Oberfläche von 200 bis 300 m²/g, vorzugsweise 200 bis 240 m²/g, und einem WK-Koeffizienten kleiner 3,4 die folgenden Bedingungen einhalten:

Feststoffkonzentration: 70 bis 110 g/l
Temperatur: 60 bis 76 °C
pH-Wert: 8 bis 10, vorzugsweise 9

Zugabe von Wasserglas und Schwefelsäure während 60 bis 86 Minuten.

[0021] Die erfindungsgemäße Fällungskieselsäure kann mit Organosilanen der Formeln I bis III modifiziert werden:



oder



in denen bedeuten

- B: -SCN, -SH, -Cl, -NH₂ (wenn q = 1) oder -Sx- (wenn q = 2),
R und R¹: eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, den Phenylrest, wobei alle Reste R und R¹ jeweils die gleiche oder eine verschiedene Bedeutung haben können,
R: eine C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxygruppe,
n: 0; 1 oder 2,
Alk: einen zweiwertigen geraden oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen,
m: 0 oder 1,
Ar: einen Arylenrest mit 6 bis 12 C-Atomen, bevorzugt 6 C-Atome,
p: 0 oder 1 mit der Maßgabe, daß p und n nicht gleichzeitig 0 bedeuten,
x: eine Zahl von 2 bis 8,
Alkyl: einen einwertigen geraden oder verzweigten ungesättigten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, bevorzugt 2 bis 8 Kohlenstoffatomen,
Alkenyl: einen einwertigen geraden oder verzweigten ungesättigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen, bevorzugt 2 bis 8 Kohlenstoffatomen.

[0022] Die Modifizierung mit Organosilanen kann in Mischungen von 0,5 bis 50 Teilen, bezogen auf 100 Teile Kieselsäure, insbesondere 2 bis 15 Teile, bezogen auf 100 Teile Fällungskieselsäure, durchgeführt werden, wobei die Reaktion zwischen Fällungskieselsäure und Silan während der Mischungsherstellung (in situ) oder außerhalb (vormodifiziert) durchgeführt werden kann.

[0023] In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung kann als Silan das Bis(triethoxysilyl-propyl)-tetrasulfan eingesetzt werden.

[0024] Die erfindungsgemäße Fällungskieselsäure kann in vulkanisierbaren Kautschukmischungen als Verstärkerfüllstoff in Mengen von 5 bis 200 Teilen, bezogen auf 100 Teile Kautschuk als Pulver, Mikroperlen oder Granulat sowohl mit Silanmodifizierung als auch ohne Silanmodifizierung eingemischt werden.

[0025] Die Zugabe eines oder mehrerer der oben genannten Silane kann zusammen mit den erfindungsgemäßen Kiesel-säuren zur Kautschukmischung erfolgen, wobei die Reaktion zwischen Füllstoff und Silan während des Mischprozesses bei erhöhten Temperaturen abläuft (in-situ-Modifizierung) oder in bereits vormodifizierter Form (zum Beispiel gemäß DE-PS 40 04 781), das heißt, beide Reaktionspartner werden außerhalb der eigentlichen Mischungsherstellung zur Reaktion gebracht.

[0026] Eine weitere Mischung besteht darin, die Fällungskiesel-säuren mit Organosilanen in Mischungen von 0,5 bis 50 Teilen, bezogen auf 100 Teile Fällungskiesel-säure, insbesondere 2 bis 15 Teile, bezogen auf 100 Teile Fällungskiesel-säure zu modifizieren, wobei die Reaktion zwischen Fällungskiesel-säure und Organosilan während der Mischungsherstellung (in situ) oder außerhalb durch Aufsprühen und anschließendes Tempern der Mischung oder durch Mischen des Silans und der Kiesel-säuresuspension mit anschließender Trocknung und Temperung durchgeführt wird.

[0027] Neben Mischungen, die ausschließlich die erfindungsgemäßen Kiesel-säuren, mit und ohne Organosilane gemäß Formel I bis III als Füllstoffe enthalten, können die Kautschukmischungen zusätzlich mit einem oder mehreren mehr oder weniger verstärkenden Füllstoffen gefüllt sein. In erster Linie gebräuchlich wäre hier ein Verschnitt zwischen Rußen (zum Beispiel Furnace-, Gas-, Flamm-, Acetylenruß) und den erfindungsgemäßen Kiesel-säuren, mit und ohne Silan, aber auch zwischen Naturfüllstoffen, wie zum Beispiel Clays, Kieselkreiden, weiteren kommerziellen Kiesel-säuren und den erfindungsgemäßen Kiesel-säuren.

[0028] Das Verschnittverhältnis richtet sich auch hier, wie bei der Dosierung der Organosilane, nach dem zu erzielenden Eigenschaftsbild der fertigen Gummimischung. Ein Verhältnis von 5 - 95 % zwischen den erfindungsgemäßen Kiesel-säuren und den anderen oben genannten Füllstoffen kann eingehalten werden. Neben den erfindungsgemäßen Kiesel-säuren, den Organosilanen und anderen Füllstoffen bilden die Elastomere einen weiteren wichtigen Bestandteil der Kautschukmischung. Die erfindungsgemäßen Kiesel-säuren können in allen mit Beschleuniger/Schwefel, aber auch peroxidisch vernetzbaren Kautschukarten, eingesetzt werden. Zu nennen wären hierbei Elastomere, natürliche und synthetische, ölgestreckt oder nicht, als Einzelpolymer oder Verschnitt (Blend) mit anderen Kautschuken, wie zum Beispiel Naturkautschuke, Butadienkautschuke, Isoprenkautschuke, Butadien-Styrol-Kautschuke, insbesondere SBR, hergestellt mittels des Lösungspolymerisationsverfahrens, Butadien-Acrylnitrilkautschuke, Butylkautschuke, Terpolymere aus Ethylen, Propylen und nicht konjugierte Diene. Ferner kommen für Kautschukgemische mit den genannten Kautschuken die folgenden zusätzlichen Kautschuke in Frage: Carboxylkautschuke, Epoxidkautschuke, Trans-Poly-pentenamer, halogenierte Butylkautschuke, Kautschuke aus 2-Chlor-Butadien, Ethylen-Vinylacetat-Copolymere, Ethylen-Propylen-Copolymere, gegebenenfalls auch chemische Derivate des Naturkautschuks sowie modifizierte Naturkautschuke.

[0029] Ebenso bekannt sind die üblichen weiteren Bestandteile wie Weichmacher, Stabilisatoren, Aktivatoren, Pigmente, Alterungsschutzmittel und Verarbeitungshilfsmittel in den üblichen Dosierungen.

[0030] Die erfindungsgemäßen Kiesel-säuren, mit und ohne Silan, finden Einsatz in allen Gummianwendungen, wie zum Beispiel Reifen, Fördergurte, Dichtungen, Keilriemen, Schläuche, Schuhsohlen etc. Außerdem kann die erfindungsgemäße Fällungskiesel-säure in Batterieseparatoren, in Silikonkautschuk und als Trägerkiesel-säure zum Einsatz kommen.

Beispiele

[0031] Zur Erzielung eines guten Wertebildes in einer Polymermischung ist die Disperion der Fällungskiesel-säure in der Matrix, dem Polymer, von entscheidender Bedeutung. Es hat sich gezeigt, daß der wk-Koeffizient ein Maß für die Dispergierbarkeit einer Fällungskiesel-säure ist. Der wk-Koeffizient wird wie folgt bestimmt:

[0032] Die Messung beruht auf dem Prinzip der Laserbeugung. Dabei wird mit einem CILAS-Granulometer 1064 L gemessen. Zur Bestimmung werden 1,3 g der Fällungskiesel-säure in 25 ml Wasser überführt und 4,5 Minuten mit Ultraschall bei 100 W (90 % gepulst) behandelt. Danach wird die Lösung in die Meßzelle überführt und eine weitere Minute mit Ultraschall behandelt. Die Detektion mit Hilfe zweier sich in einem unterschiedlichen Winkel zur Probe befindlichen Laserdioden erfolgt während der Ultraschallbehandlung. Nach dem Prinzip der Lichtbeugung werden die Laserstrahlen gebeugt. Das entstehende Beugungsbild wird rechnergestützt ausgewertet. Die Methode ermöglicht es, über einen weiten Meßbereich (ca. 40 nm - 500 µm) die Partikelgrößenverteilung zu bestimmen.

[0033] Ein wesentlicher Punkt hierbei ist, daß der Energieeintrag durch Ultraschall eine Simulation des Energieeintrags durch mechanische Kräfte in den Knetern der Reifenindustrie darstellt.

[0034] Ergebnisse und Messungen der Partikelgrößenverteilung von erfindungsgemäßen Fällungskiesel-säuren und von Vergleichskiesel-säuren zeigen die Figuren 1 - 4.

[0035] Die Kurven zeigen im Bereich um 1,0 - 100 µm ein erstes Maximum in der Partikelgrößenverteilung und im Bereich < 1,0 µm ein weiteres Maximum. Der Peak im Bereich 1,0 - 100 µm gibt den Anteil an unzerkleinerten Kiesel-säurepartikeln nach der Ultraschallbehandlung an. Diese recht groben Partikel werden in den Kautschukmischungen schlecht dispergiert. Der zweite Peak mit deutlich kleineren Partikelgrößen (< 1,0 µm) gibt denjenigen Teil an Partikeln der Kiesel-säure, der während der Ultraschallbehandlung zerkleinert worden ist, an. Diese sehr kleinen Partikel werden

in Kautschukmischungen ausgezeichnet dispergiert.

[0036] Der wk-Koeffizient ist nun das Verhältnis der Peakhöhe der nicht abbaubaren Partikel (B), deren Maximum im Bereich 1,0 - 100 µm liegt, zur Peakhöhe der abgebauten Partikel (A), deren Maximum im Bereich < 1,0 mm liegt.

[0037] Die Zusammenhänge veranschaulicht die Grafik gemäß Figur 6. In der Figur 6 bedeuten:

$$wk = \frac{\text{Peakhöhe der nicht abbaubaren Partikel (B)}}{\text{Peakhöhe der abgebauten Partikel (A)}}$$

A' = Bereich von 0 bis < 1,0 µm

B' = Bereich 1,0 µm - 100 µm

[0038] Der wk-Koeffizient ist damit ein Maß für die „Abbaubarkeit“ (=Dispergierbarkeit) der Fällungskieselsäure. Es gilt: Eine Fällungskieselsäure ist umso leichter dispergierbar, je kleiner der wk-Koeffizient ist und je mehr Partikel bei der Einarbeitung in Kautschuk abgebaut werden.

[0039] Die erfindungsgemäßen Kieselsäuren haben wk-Koeffizienten < 3,4. Das Maximum in der Partikelgrößenverteilung der nicht abbaubaren Partikel der erfindungsgemäßen Fällungskieselsäure liegt im Bereich 1,0 - 100 µm. Das Maximum in der Partikelgrößenverteilung der abgebauten Partikel der erfindungsgemäßen Fällungskieselsäure liegt im Bereich < 1,0 µm.

[0040] Bekannte Fällungskieselsäuren haben deutlich höhere wk-Koeffizienten und andere Maxima in den Partikelgrößenverteilungen gemessen mit dem CILAS-Granulometer 1064 L und sind somit schlechter dispergierbar.

[0041] In den Beispielen werden folgende Stoffe eingesetzt:

First Latex Crepe	- Naturkautschuk
CBS	- Benzothiazyl-2-cyclohexylsulfenamid
TMTM	- Tetramethylthiurammonosulfid
SI 69	- Bis(3-triethoxysilylpropyl)tetrasulfan (Degussa AG)
DEG	- Diethylenglykol
VSL 1955 S 25	- Styrol-Butadien-Kautschuk auf Basis Lösungspolymerisation mit einem Styrolgehalt von 25 % und einem Vinylgehalt von 55 % (Bayer AG)
DPG	- Diphenylguanidin
Vulkanox 4020	- N-(1,3-Dimethylbutyl)-N'-phenyl-p-phenylendiamin (Bayer AG)
Protector G 35	- Ozonschutzwachs
ZBED	- Zink-dibenzylthiocarbamat
Buna CB 24	- Butadienkautschuk der Bunawerke Hüls
Nattolen ZD	- Aromatischer Mineralölweichmacher

Vergleichsprodukte:

[0042]

Ultrasil VN 2	- Kieselsäure der Degussa mit einer N ₂ -Oberfläche von ca. 125 m ² /g
Ultrasil VN 3	- Kieselsäure der Degussa mit einer N ₂ -Oberfläche von ca. 175 m ² /g
Ultrasil 3370	- Kieselsäure der Degussa mit einer N ₂ -Oberfläche von ca. 175 m ² /g
Ultrasil 3380	- Kieselsäure der Degussa mit einer N ₂ -Oberfläche von ca. 175 m ² /g
Hisil 233	- Kieselsäure der PPG mit einer N ₂ -Oberfläche von ca. 150 m ² /g
KS 300	- Kieselsäure der Akzo mit einer N ₂ -Oberfläche von ca. 125 m ² /g
KS 404	- Kieselsäure der Akzo mit einer N ₂ -Oberfläche von ca. 175 m ² /g
KS 408	- Kieselsäure der Akzo mit einer N ₂ -Oberfläche von ca. 175 m ² /g
Zeosil 1165 MP	- Kieselsäure der Rhone-Poulenc mit einer N ₂ -Oberfläche von ca. 150 m ² /g

Beispiel 1

Herstellung einer Fällungskieselsäure im N₂-Oberflächenbereich von 120 - 140 m²/g

[0043] In einem Bottich werden unter Rühren 17,6 l Wasser mit Natronwasserglas (Modul 3,42, Dichte 1,346) bis pH 8,5 vermischt und auf 78 °C erwärmt. Unter Aufrechterhaltung der Temperatur von 78 °C und des pH-Wertes von 8,5 werden innerhalb von 20 min. 1,18 l Wasserglas und 0,28 l 50 %ige Schwefelsäure unter ständigem Rühren zugege-

ben. Anschließend wird die Zugabe von Wasserglas und Säure für 60 min. gestoppt. Danach werden Wasserglaslösung und Schwefelsäure weiter hinzugegeben, bis nach 138 min. ein Feststoffgehalt von 75 g/l erreicht ist.

[0044] Danach wird Schwefelsäure bis zum Erreichen eines pH-Wertes zwischen 3 und 5 zugegeben. Der Feststoff wird auf einer Filterpresse abgetrennt, gewaschen und anschließend einer Kurz- oder Langzeit Trocknung unterworfen und gegebenenfalls vermahlen.

[0045] Die erhaltene Fällungskieselsäure hat eine N_2 -Oberfläche von 127 m^2/g , eine CTAB-Oberfläche von 120 m^2/g , eine DBP-Zahl von 252 ml/100 g und eine Searszahl von 10,5.

Beispiel 2

Herstellung einer Fällungskieselsäure im N_2 -Oberflächenbereich von 140 - 160 m^2/g

[0046] In einem Bottich werden unter Rühren 45,5 m^3 Wasser auf 95 °C erwärmt. Unter Aufrechterhaltung der Temperatur von 95 °C werden bei einem pH-Wert von 7,5 innerhalb von 48 min. soviel Natronwasserglas (Modul 1,342, Dichte 1,348) und 96 %ige Schwefelsäure unter ständigem Rühren zugegeben, so daß nach 48 min. ein Feststoffgehalt von 56 g/l erreicht ist. Danach wird Schwefelsäure bis zum Erreichen eines pH-Wertes zwischen 3 und 5 zugegeben. Der Feststoff wird auf einer Filterpresse abgetrennt, gewaschen und anschließend einer Kurz- oder Langzeit Trocknung unterworfen und gegebenenfalls vermahlen.

[0047] Die erhaltene Fällungskieselsäure hat eine N_2 -Oberfläche von 141 m^2/g , eine CTAB-Oberfläche von 121 m^2/g , eine DBP-Zahl von 288 ml/100 g und eine Searszahl von 7,5.

Beispiel 3

Herstellung einer Fällungskieselsäure im N_2 -Oberflächenbereich von 160 - 180 m^2/g

[0048] In einem Bottich werden unter Rühren 20,6 l Wasser mit Natronwasserglas (Modul 3,42, Dichte 1,350), bis pH 8,5 erreicht wird, vermischt und auf 62 °C erwärmt. Unter Aufrechterhaltung der Temperatur von 62 °C und des pH-Wertes von 8,5 werden innerhalb von 158 min. 5,6 l Wasserglas und 1,3 l 50 %ige Schwefelsäure unter ständigem Rühren zugegeben, so daß nach 158 min. ein Feststoffgehalt von 76 g/l erreicht ist. Danach wird Schwefelsäure bis zum Erreichen eines pH-Wertes zwischen 3 und 5 zugegeben. Der Feststoff wird auf einer Filterpresse abgetrennt, gewaschen und anschließend einer Kurz- oder Langzeit Trocknung unterworfen und gegebenenfalls vermahlen.

[0049] Die erhaltene Fällungskieselsäure hat eine N_2 -Oberfläche von 171 m^2/g , eine CTAB-Oberfläche von 139 m^2/g , eine DBP-Zahl von 275 ml/100 g und eine Searszahl von 17,6.

Beispiel 4

Herstellung einer Fällungskieselsäure im N_2 -Oberflächenbereich von 180 - 200 m^2/g

[0050] In einem Bottich werden unter Rühren 46 m^3 Wasser mit Natronwasserglas (Modul 1,342, Dichte 1,348), bis pH 9 erreicht wird, vermischt und auf 80 °C erwärmt. Unter Aufrechterhaltung der Temperatur von 80 °C werden bei einem pH-Wert von 9,0 innerhalb von 67 min. soviel Natronwasserglas und 96 %ige Schwefelsäure unter ständigem Rühren zugegeben, so daß nach 67 min. ein Feststoffgehalt von 89 g/l erreicht ist. Danach wird die Schwefelsäure bis zum Erreichen eines pH-Wertes zwischen 3 und 5 zugegeben. Der Feststoff wird auf einer Filterpresse abgetrennt, gewaschen und anschließend einer Kurz- oder Langzeit Trocknung unterworfen und gegebenenfalls vermahlen.

[0051] Die erhaltene Fällungskieselsäure hat eine N_2 -Oberfläche von 185 m^2/g , eine CTAB-Oberfläche von 163 m^2/g , eine DBP-Zahl von 269 ml/100 g und eine Searszahl von 17,0.

Beispiel 5

Herstellung einer Fällungskieselsäure im N_2 -Oberflächenbereich von 200 - 300 m^2/g

[0052] In einem Bottich werden unter Rühren 46 m^3 Wasser mit Natronwasserglas (Modul 1,342, Dichte 1,348), bis pH 9 erreicht wird, vermischt und auf 69 °C erwärmt. Unter Aufrechterhaltung der Temperatur von 69 °C werden bei einem pH-Wert von 9,0 innerhalb von 76 min. soviel Natronwasserglas und 96 %ige Schwefelsäure unter ständigem Rühren zugegeben, so daß nach 76 min. ein Feststoffgehalt von 96,5 g/l erreicht ist. Danach wird weitere Schwefelsäure bis zum Erreichen eines pH-Wertes zwischen 3 und 5 zugegeben. Der Feststoff wird auf einer Filterpresse abgetrennt, gewaschen und anschließend einer Kurz- oder Langzeit Trocknung unterworfen und gegebenenfalls vermahlen.

[0053] Die erhaltene Fällungskieselsäure hat eine N_2 -Oberfläche von 218 m^2/g , eine CTAB-Oberfläche von 186 m^2/g ,

eine DBP-Zahl von 299 ml/100 g und eine Searszahl von 21,6.

Beispiel 6

- 5 **[0054]** Bestimmung des wk-Koeffizienten mit dem Cilas Granulometer 1064 L an einer erfindungsgemäßen Kiesel-säure mit einer CTAB-Oberfläche von 120 m²/g und Vergleich mit Standardkieselsäuren im selben Oberflächenbereich. Zusätzlich sind angegeben die Werte B, A, B' und A' gemäß Grafik 1.

Produktname	CTAB-Oberflä- che	wk-Koeffizient	B	A	B' [μm]	A' [μm]
KS 300	120	9,3	28	3	13,9	0,5
VN 2	120	15,3	29	1,9	12	0,4
KS Bsp. 1	120	1,2	38	32	5,0	0,75

Beispiel 7

- 20 **[0055]** Bestimmung des wk-Koeffizienten mit dem Cilas Granulometer 1064 L an einer erfindungsgemäßen Kiesel-säure mit einer CTAB-Oberfläche im Bereich von 130 - 150 m²/g und Vergleich mit Standardkieselsäuren im selben Oberflächenbereich. Zusätzlich sind angegeben die Werte B, A, B' und A' gemäß Grafik 1.

Produktname	CTAB-Oberflä- che	wk-Koeffizient	B	A	B' [μm]	A' [μm]
Hisil 233	138	13,3	32	2,4	14,9	0,5
KS Bsp. 2	139	1,3	41	31,2	4,5	0,7

Beispiel 8

- 35 **[0056]** Bestimmung des wk-Koeffizienten mit dem Cilas Granulometer 1064 L an einer erfindungsgemäßen Kiesel-säure mit einer CTAB-Oberfläche im Bereich von 150 - 180 m²/g und Vergleich mit Standardkieselsäuren im selben Oberflächenbereich. Zusätzlich sind angegeben die Werte B, A, B' und A' gemäß Grafik 1.

Produktname	CTAB-Oberflä- che	wk-Koeffizient	B	A	B' [μm]	A' [μm]
VN 3	165	12,1	27,5	2,3	13	0,45
3370	165	14,5	40,5	2,8	14	0,65
3380	165	3,5	38,5	11,0	10	0,65
1165 MP	160	3,4	38,7	11,4	8,5	0,6
KS 404	160	18,3	33	1,8	16	0,6
KS 408	160	12,9	27	2,1	14	0,6
KS Bsp. 3	163	1,2	33	27,5	5	0,4
KS Bsp. 4	163	1,1	31	27,5	4,1	0,5
KS Bsp. 5	186	2,1	38	18	8,3	0,5

[0057] Die in der Tabelle aufgeführte Fällungskieselsäure 3370 entspricht der Fällungskieselsäure gemäß EP-A 0 647 591, Beispiel 3. Sie weist gegenüber der erfindungsgemäßen Fällungskieselsäure einen wesentlich schlechteren WK-Koeffizienten auf. Weiterhin ist der Phillips-Wert - wie dem Beispiel 10 entnommen werden kann - deutlich schlechter. Das bedeutet: Die erfindungsgemäße Fällungskieselsäure weist eine deutlich bessere Dispergierbarkeit und damit einen niedrigeren Abrieb in der Reifenmischung auf.

Beispiel 9

[0058] Meßergebnisse der erfindungsgemäßen Fällungskieselsäure nach Beispiel x und x im Vergleich zu Standardkieselsäuren (siehe Figuren 1 - 4 im Anhang).

Beispiel 10

[0059] Erfindungsgemäße Kieselsäure nach Beispiel 4 im Vergleich zu Standardkieselsäuren in L-SBR/BR Laufflächen-Mischungen:

	1	2	3
Buna VSL 5025-1	96	96	96
Buna CB 24	30	30	30
Ultrasil VN3	80	-	-
Ultrasil 3370	-	80	-
Erfindungsgemäße Kieselsäure (Beispiel 4)	-	-	80
X 50 S	12,8	12,8	12,8
ZnO RS	3	3	3
Stearinsäure	2	2	2
Naftolen ZD	10	10	10
Vulkanox 4020	1,5	1,5	1,5
Protektor G 35	1	1	1
CBS	1,5	1,5	1,5
DPG	2	2	2
TBZTD	0,2	0,2	0,2
Schwefel	1,5	1,5	1,5
Mooney-Viskosität ML (1+4)	78	78	75
Vulkanisatdaten: 165 C/t ₉₅ %			
Bruchdehnung [%]	380	350	400
tanδ 0 °C	0,427	0,428	0,437
tanδ 60 °C	0,132	0,133	0,129
Dispersionskoeffizient [%]	61,6	82,7	97,7
Phillips-Wert	4	6	9

[0060] Die erfindungsgemäße Kieselsäure gemäß Beispiel 4 besitzt niedrigere Viskosität, höhere Bruchdehnung, höhere Naßbrutschfestigkeit bei niedrigem Rollwiderstand und besonders wichtig, höherem Dispersionskoeffizienten sowohl gegenüber Ultrasil VN3 als auch Ultrasil 3370. Ultrasil 3370 wird beschrieben in dem Dokument EP-A 0 647 591, Beispiel 3. Ein höherer Dispersionskoeffizient bedeutet einen geringeren Abrieb, und ein geringerer Abrieb bedeutet eine höhere Lebensdauer der Reifen.

Beispiel 11

[0061] Erfindungsgemäße Kieselsäure nach Beispiel 1 im Vergleich zu Standardkieselsäure in einer NR/SBR-Mischung für den Reifenunterbau:

	1	2
SMR 20	60	60
Krynox 1712	55	55
Ultrasil VN2	50	-
Erfindungsgemäße Kieselsäure (Beispiel 1)	-	50
X 50 S	3	3
ZnO RS	3	3
Stearinsäure	1	1
Sunpar 150	6	6
Koresin (Pastillen)	4	4
DPG	1,5	1,5
CBS	1,5	1,5
Schwefel	2,2	2,2
Mooney-Viskosität ML (1+4)	38	34
Vulkanisatdaten: 160 C/t ₉₅ %		
Modul 300 % [MPa]	5,5	6,0
Bruchdehnung [%]	490	570
Heat Build Up DT Center [°C]	65	56
Dispersionskoeffizient [%]	78,1	96,7
Phillips-Wert	6	9

[0062] Die erfindungsgemäße Kieselsäure gemäß Beispiel 1 führt gegenüber dem in der Oberfläche ähnlichem Ultrasil VN2 zu niedrigeren Viskositäten, höheren Modulwerten, höherer Bruchdehnung, niedrigerem Hitzeaufbau und höherem Dispersionskoeffizienten.

[0063] Es beschreiben:

Figur 1 - Ergebnis der Messung von Ultrasil 3380 mit der Laserbeugungsmethode

Figur 2 - Ergebnis der Messung von erfindungsgemäßer Kieselsäure nach Beispiel 3 mit der Laserbeugungsmethode

Figur 3 - Ergebnis der Messung von Ultrasil VN 3 mit der Laserbeugungsmethode

Figur 4 - Ergebnis der Messung von Zeosil 1165 MP mit der Laserbeugungsmethode

Figur 5 - Ergebnis der Messung von Perkasil KS 408 mit der Laserbeugungsmethode

Figur 6 - Die graphische Darstellung zum wk-Koeffizienten

Patentansprüche

1. Fällungskieselsäure gekennzeichnet durch folgende physikalisch-chemische Parameter:

5	BET-Oberfläche	120 - 300 m ² /g
	CTAB-Oberfläche	100 - 300 m ² /g
	Verhältnis BET/CTAB	0,8 - 1,3
	Searszahl (Verbrauch 0,1 n NaOH)	6 - 25 ml
	DBP-Zahl	150 - 300 g/100 g
10	wk-Koeffizient	< 3,4
	Partikelgröße der abgebauten Partikel	< 1,0 µm
	Partikelgröße der nicht abbaubaren Partikel	1,0 - 100 µm

2. Verfahren zur Herstellung der Fällungskieselsäure mit folgenden physikalisch-chemischen Parametern:

15	BET-Oberfläche	120 - 300 m ² /g
	CTAB-Oberfläche	100 - 300 m ² /g
	Verhältnis BET/CTAB	0,8 - 1,3
	Searszahl (Verbrauch 0,1 n NaOH)	6 - 25 ml
20	DBP-Zahl	150 - 300 g/100 g
	wk-Koeffizient	< 3,4
	Partikelgröße der abgebauten Partikel	< 1,0 µm
	Partikelgröße der nicht abbaubaren Partikel	1,0 - 100 µm

25 dadurch gekennzeichnet, daß man Alkalisilikat (vorzugsweise Natronwasserglas) mit Mineralsäuren (vorzugsweise Schwefelsäure) bei Temperaturen von 60 - 95°C bei einem pH-Wert von 7,0 - 11,0 unter kontinuierlichem Rühren umsetzt, die Umsetzung bis zu einer Feststoffkonzentration von 40 g - 110 g fortsetzt, der pH-Wert auf einen Wert zwischen 3 und 5 eingestellt, die Fällungskieselsäure abfiltriert, gewaschen und anschließend getrocknet gegebenfalls vermahlen oder granuliert.

30 3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Feststoffkonzentration kleiner als 80 g/l ist und/oder die Temperatur weniger als 80 °C beträgt und/oder die Fällzeit weniger als 76 Minuten beträgt und/oder die Fällung unterbrochen ist und/oder eine verdünnte beziehungsweise konzentrierte Mineralsäure eingesetzt wird.

35 4. Verfahren nach den Ansprüchen 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß man für die Herstellung einer Fällungskieselsäure mit einer BET-Oberfläche von 120 bis 140 m²/g und einem WK-Koeffizienten von kleiner 3,4 die folgenden Bedingungen einhält:

	Feststoffkonzentration:	68 bis 85 g/l
40	Temperatur:	74 bis 82 °C
	pH-Wert	8 bis 9, vorzugsweise 8,5

1. Zugabe von Wasserglas und Schwefelsäure während 15 bis 25 Minuten,

45 2. Unterbrechung der Zugabe von 30 bis 90 Minuten,

3. Zugabe von Wasserglas und Schwefelsäure während 50 bis 70 Minuten,

wobei die Gesamtfällzeit 130 bis 140 Minuten beträgt.

50 5. Verfahren nach den Ansprüchen 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß man für die Herstellung einer Fällungskieselsäure mit einer BET-Oberfläche von 140 bis 160 m²/g und einem WK-Koeffizienten von kleiner 3,4 die folgenden Bedingungen einhält:

55	Feststoffkonzentration:	40 bis 60 g/l
	Temperatur:	88 bis 96 °C
	pH-Wert	7 bis 9, vorzugsweise 7,5

Zugabe von Wasserglas und Schwefelsäure während 38 bis 50 Minuten.

6. Verfahren nach den Ansprüchen 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß man für die Herstellung einer Fällungskieselsäure mit einer BET-Oberfläche von 160 bis 180 m²/g und einem WK-Koeffizienten von kleiner 3,4 die folgenden Bedingungen einhält:

Feststoffkonzentration: 68 bis 84 g/l
 Temperatur: 59 bis 65 °C
 pH-Wert 8 bis 9, vorzugsweise 8,5

Zugabe von Wasserglas und Schwefelsäure während 150 bis 170 Minuten.

7. Verfahren nach den Ansprüchen 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß man für die Herstellung einer Fällungskieselsäure mit einer BET-Oberfläche von 180 bis 200 m²/g und einem WK-Koeffizienten von kleiner 3,4 die folgenden Bedingungen einhält:

Feststoffkonzentration: 74 bis 94 g/l
 Temperatur: 75 bis 83 °C
 pH-Wert 8 bis 10

Zugabe von Wasserglas und Schwefelsäure während 60 bis 70 Minuten.

8. Verfahren nach den Ansprüchen 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß man für die Herstellung einer Fällungskieselsäure mit einer BET-Oberfläche von 200 bis 300 m²/g, vorzugsweise 200 bis 240 m²/g, und einem WK-Koeffizienten von kleiner 3,4 die folgenden Bedingungen einhält:

Feststoffkonzentration: 70 bis 110 g/l
 Temperatur: 60 bis 76 °C
 pH-Wert 8 bis 10, vorzugsweise 9

Zugabe von Wasserglas und Schwefelsäure während 60 bis 86 Minuten.

9. Verfahren gemäß den Ansprüchen 2 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß man zur Filtration Kammerfilterpressen oder Membranfilterpressen oder Bandfilter oder Drehfilter oder Membranfilterpressautomaten oder zwei der Filter in Kombination einsetzt.

10. Verfahren gemäß den Ansprüchen 2 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß man zur Trocknung einen Stromtrockner, Etagentrockner, Flash-Trockner, Spin-Flash-Trockner oder ähnliche Einrichtungen einsetzt.

11. Verfahren gemäß den Ansprüchen 2 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß man verflüssigten Filterkuchen in einem Sprühtrockner mit Atomizer oder Zweistoffdüse oder Einstoffdüse und/oder integriertem Fließbett trocknet.

12. Verfahren gemäß den Ansprüchen 2 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß man zur Granulation Walzenkompaktor oder ähnliche Einrichtungen einsetzt.

13. Fällungskieselsäuren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß ihre Oberflächen mit Organosilanen der Formel I bis III



oder



modifiziert sind, in denen bedeuten

- B: -SCN, -SH, -Cl, -NH₂ (wenn q = 1) oder -Sx- (wenn q = 2),
 R und R¹: eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, den Phenylrest, wobei alle Reste R und R¹ jeweils die gleicher oder eine verschiedene Bedeutung haben können,
 R: eine C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxygruppe,
 n: 0; 1 oder 2,
 Alk: einen zweiwertigen geraden oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen,
 m: 0 oder 1,
 Ar: einen Arylenrest mit 6 bis 12 C-Atomen, bevorzugt 6 C-Atome,
 p: 0 oder 1 mit der Maßgabe, daß p und n nicht gleichzeitig 0 bedeuten,
 x: eine Zahl von 2 bis 8,
 Alkyl: einen einwertigen geraden oder verzweigten ungesättigten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, bevorzugt 2 bis 8 Kohlenstoffatomen,
 Alkenyl: einen einwertigen geraden oder verzweigten ungesättigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen, bevorzugt 2 bis 8 Kohlenstoffatomen.

14. Verfahren zur Herstellung der Kieseisäuren gemäß Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß man die Fällungskieseisäuren mit Organosilanen in Mischungen von 0,5 bis 50 Teilen, bezogen auf 100 Teile Fällungskieseisäure, insbesondere 2 bis 15 Teile, bezogen auf 100 Teile Fällungskieseisäure modifiziert, wobei die Reaktion zwischen Fällungskieseisäure und Organosilan während der Mischungsherstellung (in situ) oder außerhalb durch Aufsprühen und anschließendes Tempern der Mischung oder durch Mischen des Silans und der Kieseisäuresuspension mit anschließender Trocknung und Temperung durchgeführt wird.

15. Vulkanisierbare Kautschukmischungen und Vulkanisate, die die Fällungskieseisäure gemäß Anspruch 1, mit folgenden physikalisch-chemischen Parametern

BET-Oberfläche	120 - 300 m ² /g
CTAB-Oberfläche	100 - 300 m ² /g
Verhältnis BET/CTAB	0,8 - 1,3
Searszahl (Verbrauch 0,1 n NaOH)	6 - 25 ml
DBP-Zahl	150 - 300 g/100 g
wk-Koeffizient	< 3,4
Partikelgröße der abgebauten Partikel	< 1,0 µm
Partikelgröße der nicht abbaubaren Partikel	1,0 - 100 µm

als Füllstoff enthalten.

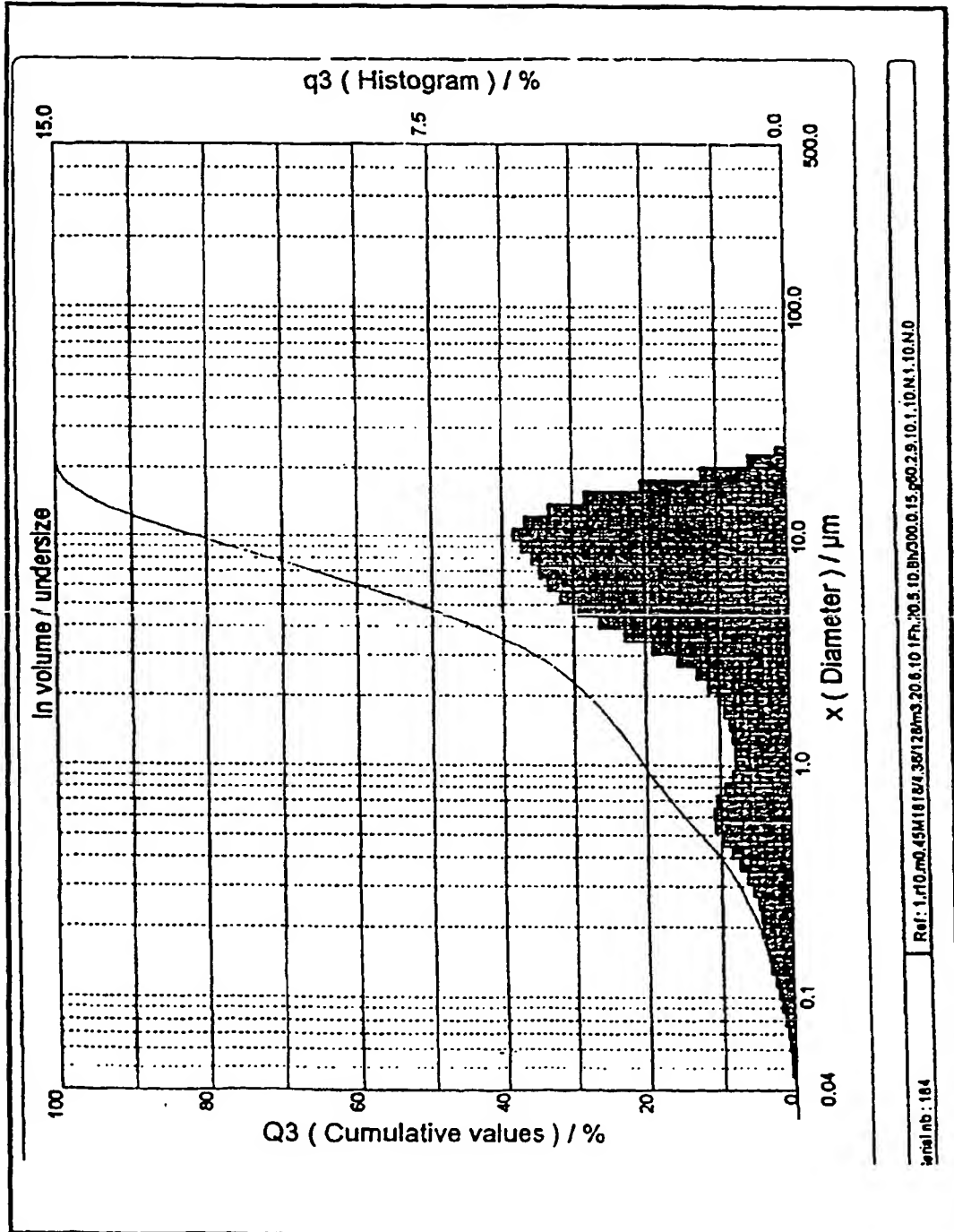
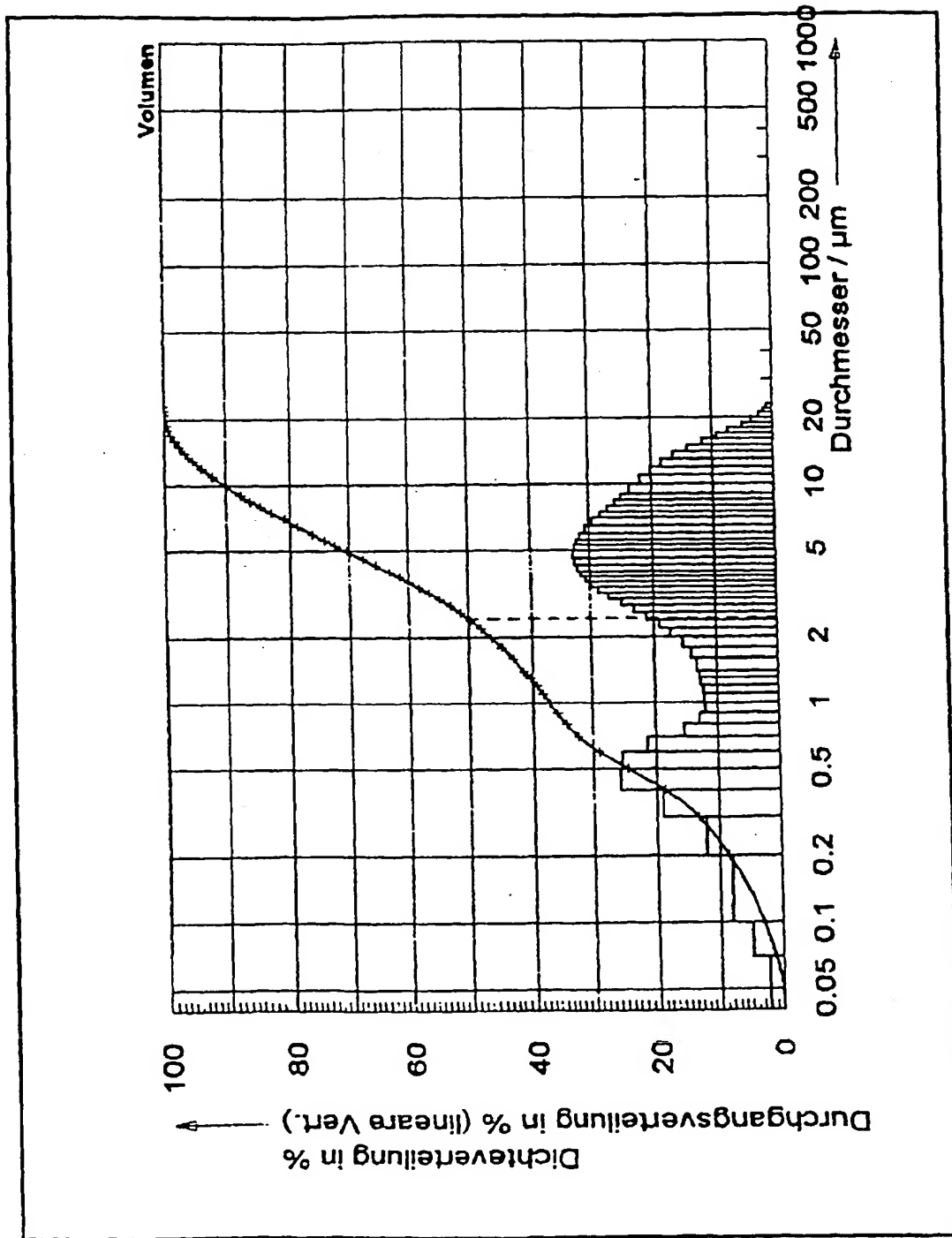
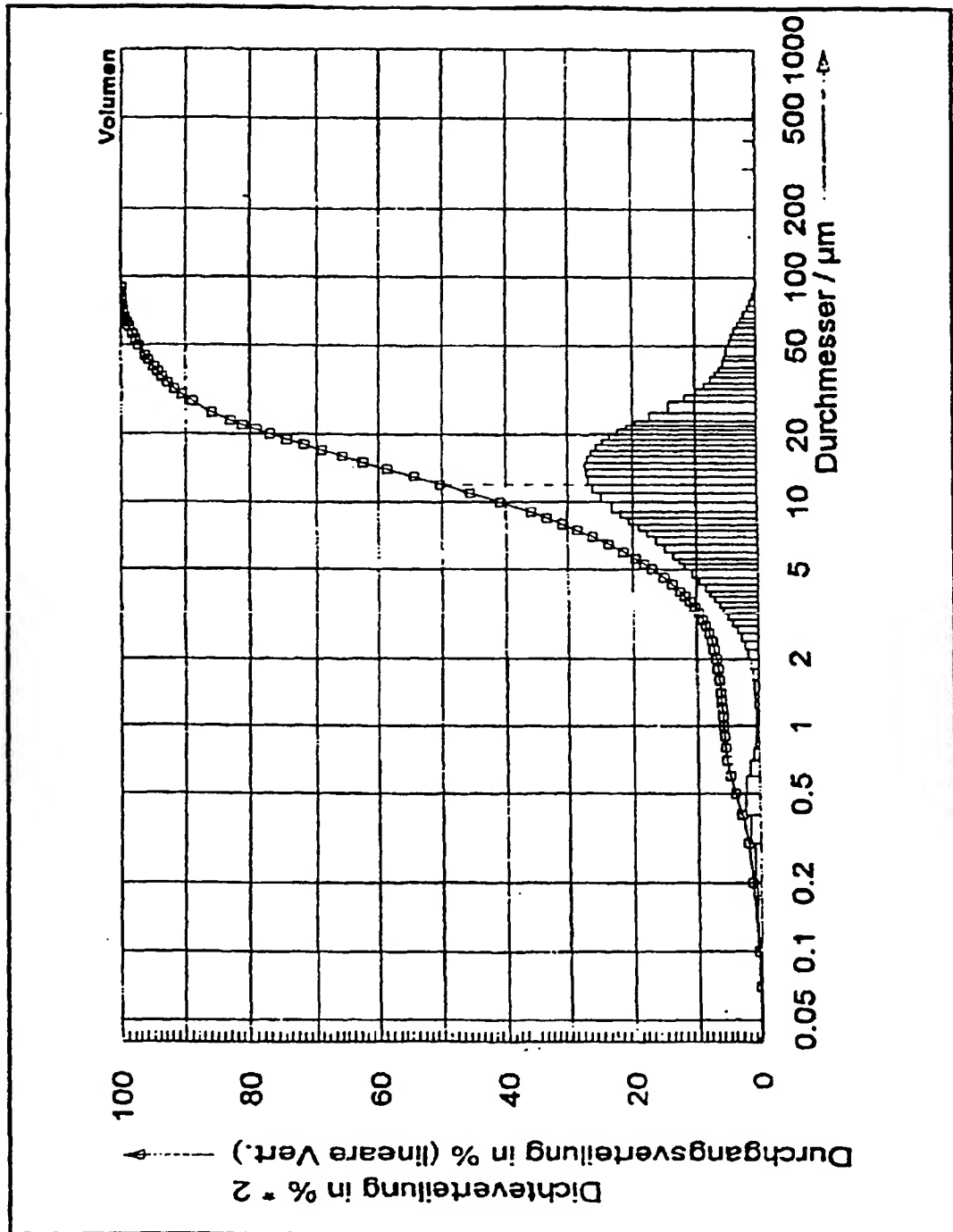


Figure 1



Figur 2



Figur 3

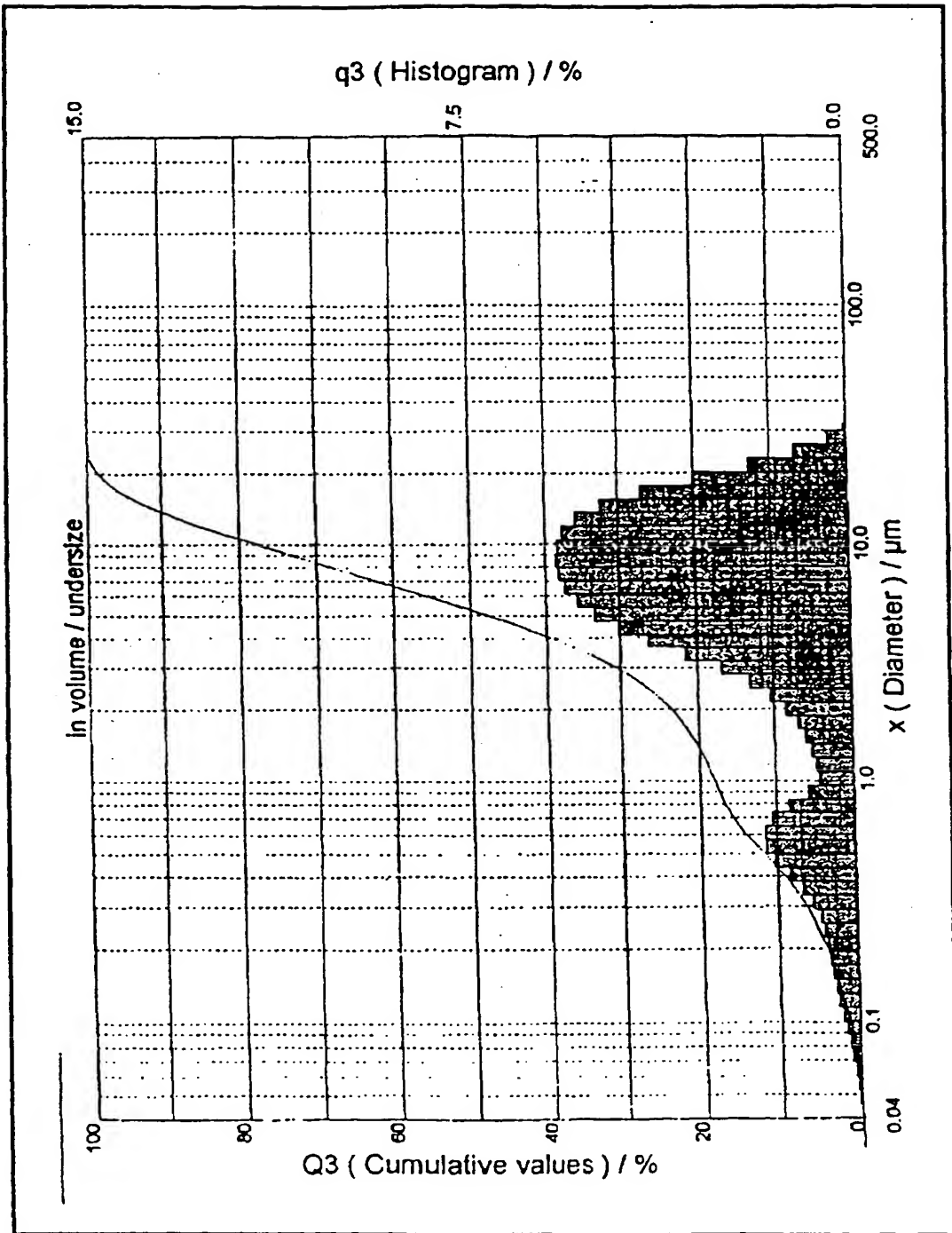
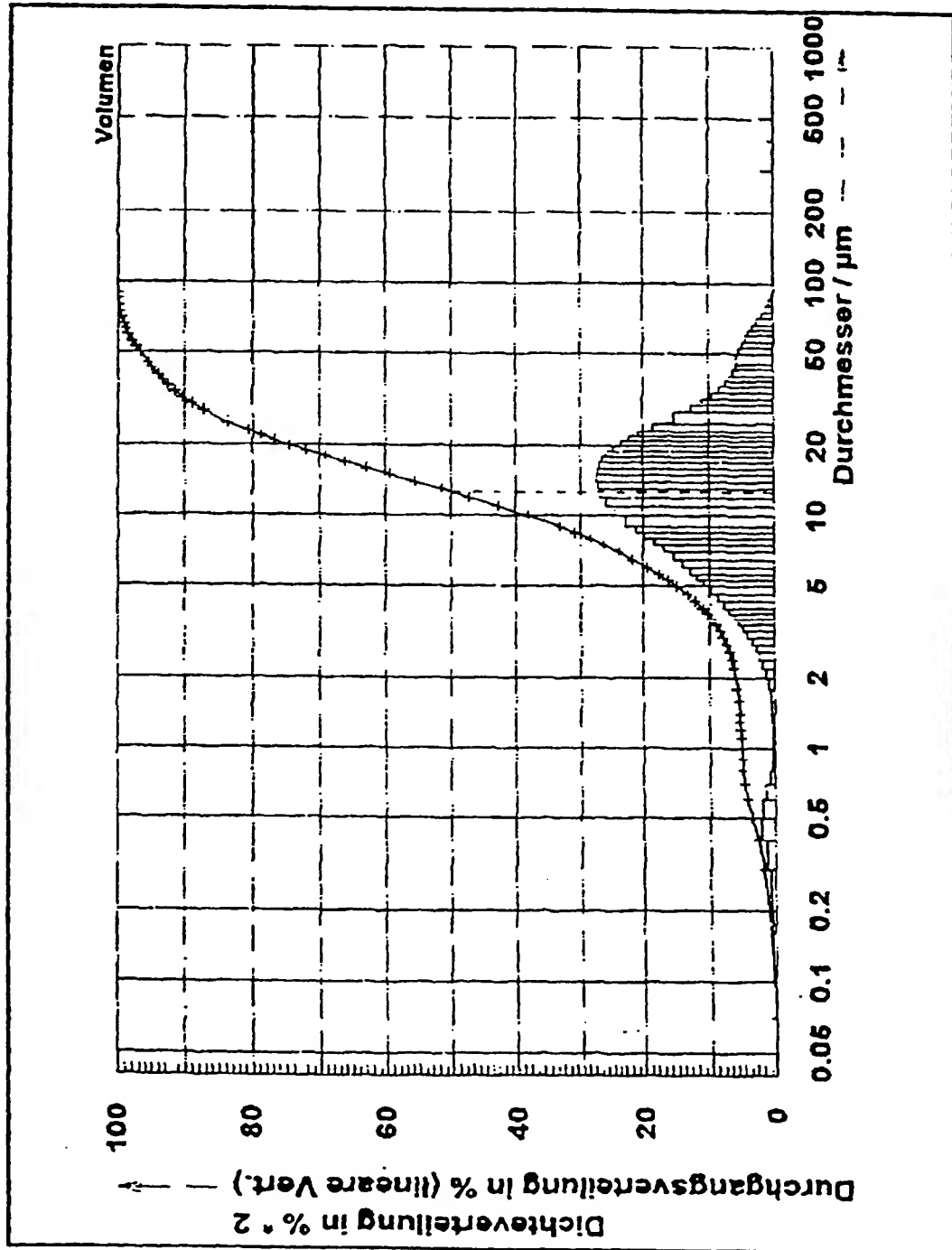
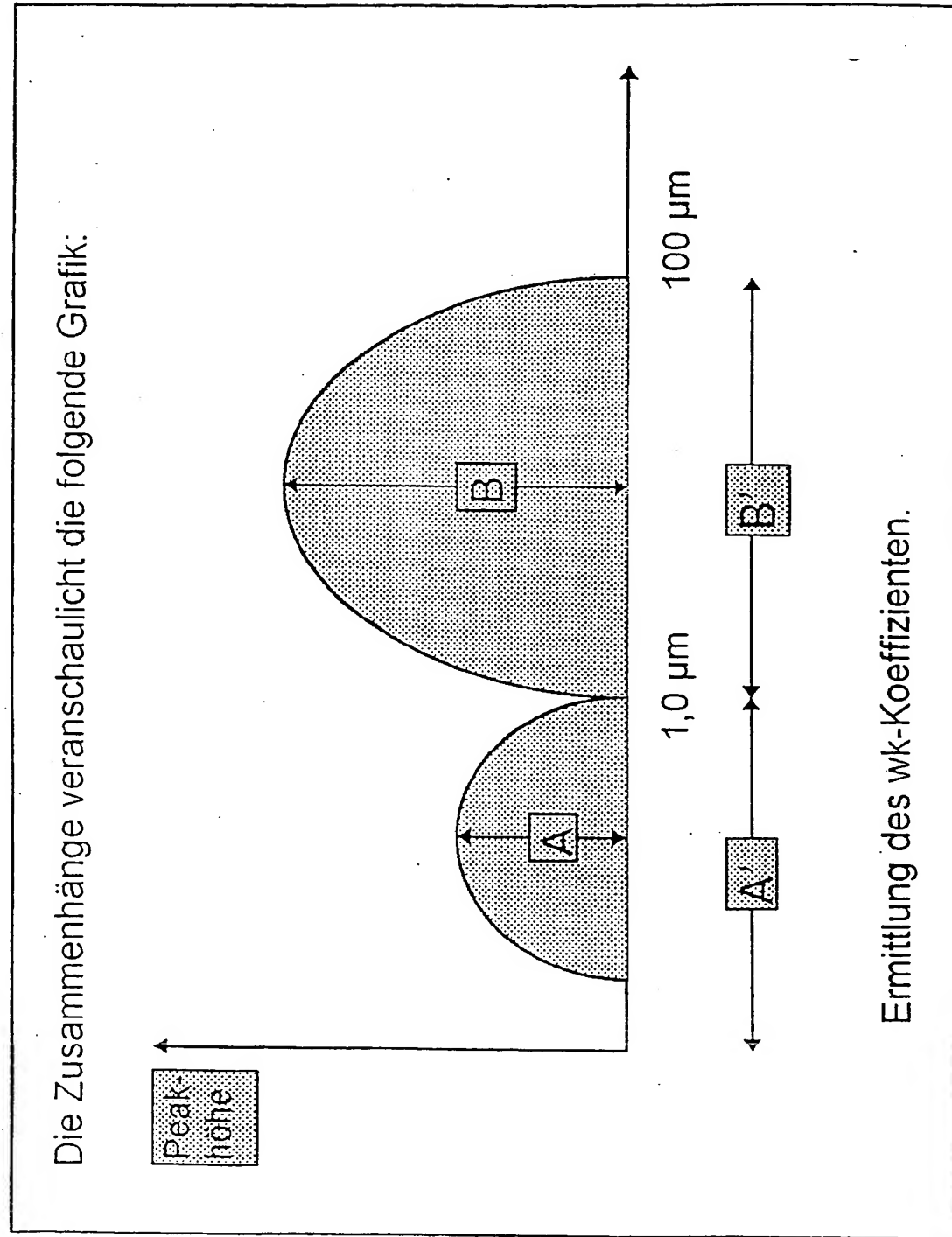


Figure 4



Figur 5

*Figur 6*



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 98 11 6279

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
D,X	EP 0 647 591 A (DEGUSSA) 12. April 1995 * Ansprüche 1-3 * * Seite 4, Zeile 34 - Zeile 40 * * Seite 4, Zeile 44 - Seite 5, Zeile 20 *	2,3,9	C01B33/193 C08K3/36
A	----	1,4-8, 13-15	
A	DE 44 23 493 A (DEGUSSA) 9. Februar 1995 * das ganze Dokument *	1,2,9-11	
D,A	EP 0 501 227 A (MICHELIN & CIE) 2. September 1992 * Anspruch 1 *	1,15	
A	EP 0 745 558 A (DEGUSSA) 4. Dezember 1996 * das ganze Dokument *	1-3,9-15	
A	EP 0 754 650 A (DEGUSSA) 22. Januar 1997		
A	EP 0 755 899 A (DEGUSSA) 29. Januar 1997		
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)
			C01B C08K
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 16. Dezember 1998	Prüfer Rigondaud, B
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument S : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur			

EPO FORM 1503 03/82 (P04C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 98 11 6279

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

16-12-1998

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0647591 A	12-04-1995	DE 4427137 A	13-04-1995
		BR 9404019 A	27-06-1995
		CN 1109445 A,B	04-10-1995
		DE 59400068 D	01-02-1996
		ES 2081223 T	16-02-1996
		FI 944679 A	08-04-1995
		JP 2556670 B	20-11-1996
		JP 7172815 A	11-07-1995
		RU 2076066 C	27-03-1997
DE 4423493 A	09-02-1995	AT 142986 T	15-10-1996
		AU 665913 B	18-01-1996
		AU 6893294 A	11-05-1995
		CA 2129607 A	08-02-1995
		DE 59400684 D	24-10-1996
		DK 643015 T	23-12-1996
		EP 0643015 A	15-03-1995
		ES 2092850 T	01-12-1996
		FI 943648 A	08-02-1995
		GR 3021417 T	31-01-1997
		JP 2556667 B	20-11-1996
		JP 7149514 A	13-06-1995
		KR 9705188 B	14-04-1997
		NO 942882 A	08-02-1995
		US 5484581 A	16-01-1996
		ZA 9405890 A	16-03-1995
EP 0501227 A	02-09-1992	FR 2673187 A	28-08-1992
		AT 131190 T	15-12-1995
		AU 644040 B	02-12-1993
		AU 1117792 A	27-08-1992
		CA 2061752 A	26-08-1992
		DE 69206445 D	18-01-1996
		DE 69206445 T	25-04-1996
		ES 2080352 T	01-02-1996
		JP 2635881 B	30-07-1997
		JP 7196850 A	01-08-1995
		MX 9200618 A	01-08-1992
		OA 9855 A	15-08-1994
		US 5227425 A	13-07-1993
EP 0745558 A	04-12-1996	DE 19617039 A	05-12-1996
		JP 9025115 A	28-01-1997
		PL 314565 A	09-12-1996
		US 5705137 A	06-01-1998

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts. Nr.12/82

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 98 11 6279

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

16-12-1998

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0754650 A	22-01-1997	DE 19526476 A	23-01-1997
		CN 1145330 A	19-03-1997
		JP 9030811 A	04-02-1997
		PL 315321 A	03-02-1997
EP 0755899 A	29-01-1997	DE 19527278 A	30-01-1997
		CN 1148567 A	30-04-1997
		JP 9118516 A	06-05-1997
		PL 315419 A	03-02-1997

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)